

**Catalytic gas phase oxidation of propene into acrylic acid**(b) 1  
47

**Publication number:** CN1343194  
**Publication date:** 2002-04-03  
**Inventor:** UNVERRICHT S (DE); ARNOLD H (DE); TENTEN A (DE)  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
 - International: B01J23/88; B01J23/887; C07B61/00; C07C27/14; C07C45/35; C07C47/22; C07C51/25; C07C57/05; B01J23/00; B01J23/31; B01J35/00; B01J23/76; C07B81/00; C07C27/00; C07C45/00; C07C47/20; C07C51/16; C07C57/00; B01J23/00; B01J23/16; B01J35/00; (IPC1-7): C07C51/25; C07C45/35; C07C47/22; C07C57/04  
 - European: B01J23/887H; B01J23/887K; C07C45/35; C07C51/25B  
**Application number:** CN20008004788 20000228  
**Priority number(s):** DE19991010506 19990310; DE19991010508 19990310; DE19991027824 19990017; DE19991048241 19991007; DE19991048248 19991007; DE19991048523 19991008

**Also published as:**

WO0053557 (A1)  
 EP1159247 (A1)  
 US6525217 (B1)  
 EP1159247 (A0)  
 EP1159247 (B1)  
 CN1177792C (C)

less &lt;&lt;

**Report a data error here****Abstract not available for CN1343194****Abstract of corresponding document: US6525217**

A process for the catalytic gas-phase oxidation of propene to acrylic acid, in which the reaction gas starting mixture is oxidized, with an increased propene loading, in a first reaction stage, over a first fixed-bed catalyst and then the acrolein-containing product gas mixture of the first reaction stage is oxidized, in a second reaction stage, with an increased acrolein loading, over a second fixed-bed catalyst, the catalyst moldings in both reaction stages having an annular geometry.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(b) 2/  
47

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 51/25

C07C 45/35 C07C 57/04

C07C 47/22

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00804788.X

[43] 公开日 2002 年 4 月 3 日

[11] 公开号 CN 1343194A

[22] 申请日 2000.2.28 [21] 申请号 00804788.X

[30] 优先权

[32] 1999.3.10 [33] DE [31] 19910506.5

[32] 1999.3.10 [33] DE [31] 19910508.1

[32] 1999.6.17 [33] DE [31] 19927624.2

[32] 1999.10.7 [33] DE [31] 19948241.1

[32] 1999.10.7 [33] DE [31] 19948248.9

[32] 1999.10.8 [33] DE [31] 19948523.2

[86] 国际申请 PCT/EP00/01629 2000.2.28 ✓

[87] 国际公布 WO00/53557 德 2000.9.14 ✓

[88] 进入国家阶段日期 2001.9.7

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 S·尤恩福里奇特 H·阿堵德

A·坦谭 U·翰蒙 H-P·纽曼

K·哈斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 杜京英

权利要求书 2 页 说明书 43 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 丙烯至丙烯酸的催化气相氧化

[57] 摘要

一种将丙烯催化气相氧化成丙烯酸的方法，其中利用增加的丙烯装载量，在第一反应阶段中，在第一固定床催化剂上使反应气体原料混合物进行氧化；然后，在增加丙烯酸装载量的条件下，在第二反应段中，在第二固定床催化剂上，使第一反应阶段的含丙烯醛的产物气体混合物进行氧化；在两个反应阶段中的催化剂模型均为环形构形。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

b) 3/47

01-09-07

## 权利要求书

1. 一种将丙烯催化气相氧化成丙烯酸的方法，在该方法中，首先；以这样的方式，即丙烯一次通过转化率大于或等于 90 摩尔%，形成丙烯醛和形成丙烯酸副产物一起的相应选择性大于或等于 90 摩尔%，在高温下，于第一反应阶段，使包含丙烯、分子氧和至少一种惰性气体并且分子氧和丙烯的摩尔比 ( $O_2:C_3H_6$ ) 大于或等于 1 的反应气体原料混合物 1 通过第一固定床催化剂；所述催化剂的活性物质至少是一种包含铂和/或钨和钛、碲、锑、锡和/或铜的多金属氧化物；如果需要，通过直接和/或间接冷却，降低离开第一反应阶段的产物气体混合物的温度，并且如果需要，将分子氧和/或惰性气体添加至产物气体混合物中；然后，以这样的方式，即丙烯醛一次通过转化率大于或等于 90 摩尔%，并且以转化的丙烯计，在两个反应阶段平衡的形成丙烯酸的选择性大于或等于 80% 下，在高温下，于第二反应阶段，使包含丙烯醛、分子氧和至少一种惰性气体并且分子氧和丙烯醛的摩尔比 ( $O_2:C_3H_6O$ ) 大于或等于 0.5 的反应气体原料混合物 2 通过第二固定床催化剂，所述催化剂的活性物质至少是一种包含铂和钒的多金属氧化物，其中，

a) 第一固定床催化剂对于包含在反应气体原料混合物 1 中的丙烯的装载量大于或等于 160 升 (S. T. P.) 丙烯/升催化剂床 · 小时；

b) 第二固定床催化剂对于包含在反应气体原料混合物 2 中的丙烯醛的装载量大于或等于 140 升 (S. T. P.) 丙烯醛/升催化剂床 · 小时；

c) 第一固定床催化剂的催化剂模塑体构形和第二固定床催化剂的催化剂模塑体构形均为环形的，前提条件是：

- (1) 外环直径为 2-11 毫米，
- (2) 环长度为 2-11 毫米， 和
- (3) 环壁厚度为 1-5 毫米。

2. 一种将丙烯催化气相氧化成丙烯醛和/或丙烯酸的方法，在该方法中，以这样的方式，即丙烯一次通过转化率大于或等于 90 摆尔%，形成丙烯醛和形成丙烯酸副产物一起的相应选择性大于或等于 90 摆尔%，

01-09-07 b) 4/  
47

在高温下，于反应阶段，使包含丙烯、分子氧和至少一种惰性气体并且分子氧和丙烯的摩尔比( $O_2:C_3H_6$ )大于或等于1的反应气体原料混合物1通过第一固定床催化剂；所述催化剂的活性物质至少是一种包含钼和/或钨和铋、碲、锑、锡和/或铜的多金属氧化物；其中

- a) 固定床催化剂对于包含在反应气体原料混合物1中的丙烯的装载量大于或等于160升(S.T.P.)丙烯/升催化剂床·小时；和
- b) 固定床催化剂的催化剂模塑体构形为环形，前提条件是：
  - (1) 外环直径为2-11毫米，
  - (2) 环长度为2-11毫米和
  - (3) 环壁厚度为1-5毫米。

01-09-07

b) 5/47

## 说 明 书

---

### 丙烯至丙烯酸的催化气相氧化

本发明涉及丙烯至丙烯酸的催化气相氧化方法，在该方法中，首先，以这样的方式，即丙烯一次通过转化率大于或等于 90 摩尔%，形成丙烯醛和形成丙烯酸副产物一起的相应选择性大于或等于 90 摩尔%，如果需要，通过直接和/或间接冷却，降低离开第一反应阶段的产物气体混合物的温度，并且如果需要，将分子氧和或惰性气体添加至产物气体混合物中；在高温下，于第一反应阶段，使包含丙烯，分子氧和至少一种惰性气体并且分子氧和丙烯的摩尔比 ( $O_2:C_3H_6$ ) 大于或等于 1 的反应气体原料混合物 1 通过第一固定床催化剂；所述催化剂的活性物质至少是一种包含铜和/或钨和锰，碲，锑，锡和/或铜的多金属氧化物；然后，以这样的方式，即丙烯醛一次通过转化率大于或等于 90 摩尔%，并且以转化的丙烯计，在两个反应阶段平衡的形成丙烯酸的选择性大于或等于 80% 下，在高温下，于第二反应阶段，使包含丙烯醛，分子氧和至少一种惰性气体并且分子氧和丙烯醛的摩尔比 ( $O_2:C_3H_4O$ ) 大于或等于 0.5 的反应气体原料混合物 2 通过第二固定床催化剂，所述催化剂的活性物质至少是一种包含铜和钒的多金属氧化物。

通常，上述将丙烯催化气相氧化成丙烯酸的方法是已知的（例如参见 DE-A 3002829）。特别是，两反应阶段本身是已知的（例如参见：EP-A 714700, EP-A 700893, EP-A 15565, DE-C 2830765, DE-C 3338380, JP-A 91/294239, EP-A 807465, WO 98/24746, EP-B 279374, DE-C 2513405, DE-A 3300044, EP-A 575897 和 DE-A 19855913）。

丙烯酸是重要的单体，丙烯酸本身或其烷基酯可用于生产例如适用于粘合剂的聚合物。

丙烯至丙烯酸的每个两段固定床气相氧化的目的原则上均是取得很高的丙烯酸时空产率 (STY<sub>h</sub>) (在连续方法中，即每小时、所用催化剂床总体积所生产的丙烯酸的总量(升))。

014075-07 b) 6/47

因此，在进行如丙烯至丙烯酸的两段固定床气相氧化时，通常关心的是：一方面，第一固定催化剂床丙烯很高的装载量（该量理解为以升计的丙烯量（S. T. P.）（=1(S. T. P.)），即在标准温度和压力条件下，即25°C和1巴下相应的丙烯量将占据的体积（升）），它是作为反应气体原料混合物1每小时通过1升催化剂床1的量；另一方面，第二固定催化剂床丙烯醛很高的装载量（该量理解为以升计的丙烯醛量（S. T. P.）（=1(S. T. P.)），即在标准温度和压力条件下，即25°C和1巴下相应的丙烯醛量将占据的体积（升）），它是作为反应气体原料混合物2每小时通过1升催化剂床2的量）；而在两个反应气体原料混合物1,2通过两个固定催化剂床的一次通过期间，不明显影响丙烯和丙烯醛的转化率，以及在两反应阶段之间平衡的相应丙烯酸形成的选择性（以转化的丙烯计）。

实现上述目的将由于下面所述情况而受到不利影响：一方面，丙烯至丙烯醛的固定床气相氧化和丙烯醛至丙烯酸的固定床气相氧化均为高放热反应，另一方面，将伴随许多可能同时或随后进行的反应。

原则上，适用作催化活性物质的多金属氧化物均能以粉末形式用于开头所述的丙烯至丙烯酸的固定床气相氧化。然而，由于活性物质粉末不适合于工业用途，这归因于差的气体渗透性，因此，在使用之前，通常将其制成特定的催化剂构形。

本发明的目的是：选择用于前述催化固定床气相氧化的两个固定催化剂床的催化剂模塑体（moldings）构形，以致使，在一次通过固定催化剂床时，固定催化剂床具有高的原料装载量和给定的原料转化率，以及所需化合物丙烯酸很高的选择性。

下面的现有技术可以用作基础。

丙烯至丙烯醛或丙烯醛至丙烯酸的催化固定床气相氧化用的常规方法，其中，将氮用作惰性稀释气体的主要成份，此外，使用存在于反应区并沿反应区均匀的、即在固定催化剂床上具有化学均匀组成的固定床催化剂，反应区的温度在反应区保持均匀（反应区温度在此理解为当在没有化学反应条件下进行该方法时存在于反应区中固定催化剂

01-00-07

5) 7/47

床的温度；如果该温度在反应区不恒定，在这种情况下反应区的温度意指沿反应区催化剂床的温度的数均值)，将固定催化剂床适用的丙烯或丙烯醛装载量限制在相对低的值。

因此，在固定催化剂床中使用的丙烯装载量通常小于或等于 155 升(S. T. P.)丙烯/升催化剂床·小时(例如参见 EP-A15565(最大丙烯装载量=120 升(S. T. P.)丙烯/升·小时), DE-C 2830765(最大丙烯装载量=94.5 升(S. T. P.)丙烯/升·小时), EP-A 804465(最大丙烯装载量=128 升(S. T. P.)丙烯/升·小时)EP-B 279374(最大丙烯装载量=112 升(S. T. P.)丙烯/升·小时), DE-C 2513405(最大丙烯装载量=110 升(S. T. P.)丙烯/升·小时), DE-A 3300044(最大丙烯装载量=112 升(S. T. P.)丙烯/升·小时)和 EP-A 575897(最大丙烯装载量=120 升(S. T. P.)丙烯/升·小时)。

此外，在 DE-C3338380 的基本上所有的实施例中，最大丙烯装载量=126 升(S. T. P.)丙烯/升·小时；仅在该出版物的实施例 3 中丙烯的装载量为 162 升(S. T. P.)丙烯/升·小时；所用的催化剂模塑体仅仅是活性物质组成的固体圆柱体，其长度为 7 毫米，直径为 5 毫米。

EP-B 450596 披露了：以其它常规的方法，利用结构催化剂床，实现了催化剂床 202.5 升(S. T. P.)丙烯/升·小时的丙烯装载量。所用催化剂模塑体是球形涂布的催化剂。

EP-A 293224 同样披露了 160 升(S. T. P.)丙烯/升·小时以上的丙烯装载量，使用完全不含分子氮的惰性稀释气体。所用催化剂几何构形没有说明。

EP-A 253409 和相应的 EP-A257565 披露了：当使用比分子氮具有更高摩尔热容的惰性稀释气体时，能够增加反应气体原料混合物中丙烯的比例。然而，在两个上述的出版物中，催化剂床达到的最大丙烯装载量为 140 升(S. T. P.)丙烯/升·小时。这两个出版物中没有一个提供有关所使用催化剂构形的任何信息。

利用相应于丙烯至丙烯醛的催化固定床气相氧化的常规方法的方式，丙烯醛至丙烯酸的催化固定床气相氧化的常规方法通常也将固定

01-09-07 11/8/47

催化剂床的丙烯醛装载量限制在小于或等于 150 升(S. T. P.)丙烯醛/升催化剂. 小时(例如参见 EP-B 700893; 所用催化剂模塑体是球形涂布催化剂).

其中, 两个氧化阶段在相应固定床催化剂的高丙烯装载量和高丙烯醛装载量下来操作的丙烯至丙烯酸的两段气相氧化, 在现有技术中事实上是未知的.

例外之列是上面引用的 EP-A253409 和相应的 EP-A257565. 另一另外是上面引用的 EP-A293224, 在丙烯醛氧化阶段使用了球形涂布催化剂.

根据现有技术已知的是, 在两个相应的氧化阶段中使用环形催化剂模塑体.

例如, 从“很低压降”的观点, 在 DE-A3113179 中提出了通常用于放热固定床气相氧化的环构形. 然而, 该出版物指出: 构形对形成产物的选择性对于不同的反应可以不同.

另外, 例如在 EP-A575897, DE-A19855913 和 EP-A700893 中披露了用于丙烯和/或丙烯醛催化气相氧化、具有环构形的这些催化剂模塑体. 然而, 在所有情况下, 利用具有环构形的催化剂模塑体均将使原料局限于低装载量.

因此, 本发明涉及丙烯至丙烯酸的催化气相氧化方法, 在该方法中, 首先, 以这样的方式, 即丙烯一次通过转化率大于或等于 90 摩尔%, 形成丙烯醛和形成丙烯酸副产物一起的相应选择性大于或等于 90 摩尔%, 如果需要, 通过直接和/或间接冷却, 降低离开第一反应阶段的产物气体混合物的温度, 并且如果需要, 将分子氧和/或惰性气体添加至产物气体混合物中; 在高温下, 于第一反应阶段, 使包含丙烯、分子氧和至少一种惰性气体并且分子氧和丙烯的摩尔比( $O_2:C_3H_6$ )大于或等于 1 的反应气体原料混合物 1 通过第一固定床催化剂; 所述催化剂的活性物质至少是一种包含钼和/或钨和钛、碲、铼、锡和/或铜的多金属氧化物; 然后, 以这样的方式, 即丙烯醛一次通过转化率大于或等于 90 摩尔%, 并且以转化的丙烯计, 在两个反应阶段平衡的形成丙烯酸的选择性大

01-09-07 b) 9/47

于或等于 80%下，在高温下，于第二反应阶段，使包含丙烯醛、分子氧和至少一种惰性气体并且分子氧和丙烯醛的摩尔比( $O_2:C_3H_4O$ )大于或等于 0.5 的反应气体原料混合物 2 通过第二固定床催化剂，所述催化剂的活性物质至少是一种包含铜和钒的多金属氧化物，其中，

a) 第一固定床催化剂对于包含在反应气体原料混合物 1 中的丙烯的装载量大于或等于 160 升(S. T. P.)丙烯/升催化剂床·小时；

b) 第二固定床催化剂对于包含在反应气体原料混合物 2 中的丙烯醛的装载量大于或等于 140 升(S. T. P.)丙烯醛/升催化剂床·小时；和

c) 第一固定床催化剂的催化剂模塑体构形和第二固定床催化剂的催化剂模塑体构形均为环形的，前提条件是：

(1) 外环直径为 2-11 毫米，

(2) 环长度为 2-11 毫米和

(3) 环壁厚度为 1-5 毫米。

根据本发明，适用于两种固定催化剂床的催化剂模塑体的环形构形包括描述于 EP-A184790, DE-A3113179, DE-A3300044 和 EP-A 714700 中的那些形状。

此外，根据本发明，两个反应阶段的环形催化剂模塑体可以是：无载体催化剂(仅由催化活性的多金属氧化物组成)、涂布的催化剂(环形载体有吸附至其外表面上的催化活性的多金属氧化物涂层)或载体上的催化剂(环形载体包含吸附的催化活性的多金属氧化物)。

在该新颖的方法中，环形无载体催化剂优先用于第一反应段，而环形涂布的催化剂优先用于第二反应段。然而，在两个顺序的反应段中，当然也可使用如下组合：“涂布的催化剂 / 无载体催化剂”或“无载体催化剂 / 无载体催化剂”或“涂布的催化剂 / 涂布的催化剂”。

根据本发明，优选涂布的催化剂是：其载体环长度从 2-10 毫米(或 3-6 毫米)，外径从 2-10 毫米(或从 4-8 毫米)而壁厚从 1-4 毫米(或从 1-2 毫米)的那些催化剂。特别优选的是，载体环尺寸为：7 毫米×3 毫米×4 毫米(外径×长度×内径)。以涂层的形式施加至环形载体上的催化活性的氧化物厚度通常从 10-1000 微米，优选从 50-500 微米，特别优选

01-09-07

b) 10  
47

从 100-500 微米, 特别优选从 150-250 微米。

有关适合于本发明涂布催化剂载体环优选几何构形的上述说明, 同样适用于本发明承载的催化剂。

在适用于本发明无载体催化剂环的情况下, 特别合适的是: 其内径为外径 0.1-0.7 倍, 长度为外径 0.5-2 倍的那些催化剂。

根据本发明, 可以使用的有益的无载体催化剂环, 其外径从 2-10 毫米(或 3-7 毫米), 内径至少为 1.0 毫米, 壁厚从 1-2 毫米(或不大于 1.5 毫米), 长度从 2-10 毫米(或从 3-6 毫米)。在适用于本发明的无载体催化剂环的情况下, 通常, 外径从 4-5 毫米, 内径从 1.5-2.5 毫米, 壁厚从 1.0-1.5 毫米, 而长度从 3-6 毫米。

这意味着: 在中空圆柱体形式的无载体催化剂, 其尺寸为(所有情况均为外径 × 高度 × 内径): 5mm×3mm×2mm, 5mm×2mm×2mm, 5mm×3mm×3mm, 6mm×3mm×3mm 或 7mm×3mm×4mm。

适用于该新颖方法的固定床催化剂是: 其活性物质是至少一种含 Mo-, Bi- 和 Fe 的多金属氧化物的催化剂。

这意味着: 原则上, 揭露于 DE-C3338380, DE-A19902562, EP-A 15565, DE-C2380765, EP-A807465, EP-A279374, DE-A3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A19855913, WO 98/24746, DE-A19746210 (结构式 II 的那些), JP-A 91/294239, EP-A293224 和 EP-A700714 中的所有多金属氧化物能够用作固定床催化剂 1 的活性物质。这特别适用于这些出版物中的举例性实施方案, 其中, EP-A 15565, EP-A575897, DE-A19746210 和 DE-A19855913 中的那些多金属氧化物是特别优选的。在本申请中, 特别值得注意的是根据 EP-A15565 实施例 1c 的多金属氧化物活性物质, 和必须用相应的方法进行制备但其组成为  $Mo_{12}Ni_{6.5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0.0065}K_{0.06}O_x \cdot 10SiO_2$  的活性物质。

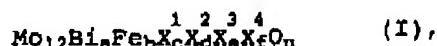
可以选择的、适用于本发明的固定床催化剂是: 得自 DE-A19855913 序列号 3 的例子(化学计量式:  $Mo_{12}Co_1Fe_3Bi_{0.6}K_{0.05}Si_{1.6}O_x$ ), 中空圆柱体形式的无载体催化剂(环形), 尺寸为 5mm×3mm×2mm(外径×长度×内径); 和包含 DE-A19746210 实施例 1 中多金属氧化物 II 的无载体催化剂。另

01-09-07

11  
47

外的例子是 US-A 4438217 中的环形无载体多金属氧化物催化剂。当这些中空圆柱体的尺寸为：5mm×2mm×2mm，或 5mm×3mm×2mm，或 6mm×3mm×3mm 或 7mm×3mm×4mm(所有情况均为外径×长度×内径)时，后者将是特别合适的。

可以将适合于固定床催化剂 1 的许多多金属氧化物活性物质归入下面结构式 I 中：



式中

$\text{X}^1$  为镍和/或钴，

$\text{X}^2$  为钨，碱金属和/或碱土金属，

$\text{X}^3$  为锌，磷，砷，硼，锑，锡，铈，铅和/或钨，

$\text{X}^4$  为硅，铝，钛和/或锆，

a 从 0.5-5，

b 从 0.01-5，优选从 2-4，

c 从 0-10，优选从 3-10，

d 从 0-2，优选从 0.02-2，

e 从 0-8，优选从 0-5，

f 从 0-10，

n 是由除氧以外的元素在 I 中的化合价和频率而确定的数。

它们可用本身已知的方法得到（例如参见 DE-A4023239），并且根据本发明，例如可以直接成形为环形或以环形涂布催化剂的形式使用，即把惰性载体预成形为环并用活性物质进行涂布。

原则上，简单地说，适用于固定床催化剂 1 的活性物质，特别是式 I 的活性物质，可以用如下方式进行制备，即由其元素构成合适的来源，生产非常紧密，优选为细碎的干混物，组分相等于其化学计量；并在 350-650°C 下对所述干混物进行煅烧。煅烧可以在惰性气体下或在氧化气氛，例如空气（惰性气体和氧的混合物）下或在还原气氛（例如情

01-09-07

④

12  
47

性气体, NH<sub>3</sub>, CO, 和 / 或 H<sub>2</sub> 的混合物)下进行。煅烧时间从几分钟至几小时, 并且通常随温度的升高而降低。多金属氧化物活性物质 I 的元素构成的合适来源为: 已经是氧化物的那些化合物和 / 或通过至少在氧存在下进行加热能够转化成氧化物的那些化合物。

除氧化物以外, 特别是, 该类合适的原料化合物为卤化物, 硝酸盐, 甲酸盐, 草酸盐, 柠檬酸盐, 乙酸盐, 碳酸盐, 胺配合物, 铵盐和 / 或氢氧化物(如氢氧化铵, 碳酸铵, 硝酸铵, 甲酸铵, 乙酸, 乙酸铵和 / 或草酸铵, 这样的化合物可以另外地掺入紧密的干混物中, 即, 最迟在随后的煅烧期间它们将分解和 / 或能够分解, 以便得到完全以气态逸出的化合物)。

用于制备多金属氧化物 I 的原料化合物的紧密混合可以干或湿的形式进行。如果以干的形式进行, 有利的是, 以细碎粉末的形式使用原料化合物, 并且在混合和任何压实之后, 进行煅烧。然而, 优选的是, 以湿的形式进行紧密混合。通常, 以水溶液和 / 或悬浮液的形式使原料化合物彼此混合。特别是, 当仅将元素构成物的溶解源用作原料时, 用所述的混合方法得到紧密的干混物。优选使用的溶剂是水。然后对得到的含水物质进行干燥, 优选的是, 在 100–150°C 的出口温度下, 借助喷雾干燥含水物质而进行所述干燥过程。

在用于所述新颖方法之前, 将适合于新颖固定床催化剂 I 的多金属氧化物, 特别是结构式 I 的那些多金属氧化物成形为环形催化剂构形, 另外, 也可在最终煅烧之前或之后进行成形。例如, 可以由粉末状的活性物质或其未煅烧的和 / 或部分煅烧的前体物质, 借助压实而得到希望的催化剂构形(例如借助挤塑), 而制备环形无载体催化剂, 如果需要, 也可能添加助剂, 例如作为润滑剂的石墨或硬脂酸和 / 或模塑助剂和增强剂, 如玻璃微纤维, 石棉, 碳化硅或钛酸钾。

当然, 粉状活性物质的或其粉状未煅烧和 / 或部分煅烧前体物质的成形也能够通过对预成形为环的惰性催化剂载体进行涂布而完成。用于制备涂布催化剂的环形载体的涂布通常在合适的旋转容器中进行, 例如, 如 DE-A2909671, EP-A293859 或 EP-A714700 中所述。为对环

01-09-07

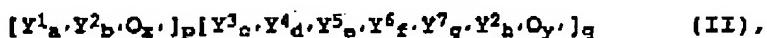
b) 13  
47

形载体进行涂布，首先使进行涂布的粉状物质或载体润湿，并且在涂布之后，例如借助热空气再次进行干燥。涂布至环形载体上粉末物质的涂层厚度有利的是从 10-1000 微米，优选从 50-500 微米，特别优选从 150-250 微米。

合适的载体材料是常规的多孔或无孔的氧化铝，氧化硅，二氧化钛，二氧化锆，碳化硅或硅酸盐，如硅酸镁或硅酸铝。优选具有明显表面粗糙度的载体。这尤其适合于具有粗糙表面的无孔、环形滑石载体。有利的是，将长度从 2-10 毫米外径从 4-10 毫米的环形圆柱体用作载体。壁厚通常从 1-4 毫米。根据本发明优选使用的环形载体，其长度从 3-6 毫米，外径从 4-8 毫米，壁厚从 1-2 毫米。根据本发明特别优选的其它载体是 7mm × 3mm × 4mm(外径 × 长度 × 内径)的环。当然，涂布至载体表面上催化活性氧化物的细度应适合于希望的涂层厚度(参见 EP-A714700)。

另外，为进行成形，环形载体也能够如上所述用包含相应多金属氧化物材料的元素组成的原料化合物的水溶液和/或悬浮液进行浸渍，干燥并最终进行煅烧，以便得到承载的催化剂。

此外，根据本发明，用于固定床催化剂 1 的有利的多金属氧化物活性物质为结构式 II 的材料：



式中

$Y^1$  为钛，碲，锑，锡和/或铜，

$Y^2$  为钼和/或钨，

$Y^3$  为碱金属，铊和/或钐，

$Y^4$  为碱土金属，镁，钴，铜，锰，锌，锡，镉和/或汞，

$Y^5$  为铁，铬，铈和/或钒，

$Y^6$  为磷，砷，硼和/或锑，

$Y^7$  为稀土金属，钛，锆，铌，钽，铼，钌，铑，银，金，铝，镓，锢，硅，锗，铅，钍和/或铕，

01-09-07

b)  $\frac{19}{47}$ 

a'为从 0.01-8,

b'为从 0.1-30,

c'为从 0-4,

d'为从 0-20,

e'为从 0-20,

f'为从 0-6,

g'为从 0-15,

h'为从 8-16,

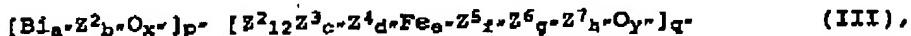
x'和 y'为由除氧以外在 II 中元素的化合价和频率而确定的数,

p 和 q 为: 其 p/q 比为从 0.1-10 的数,

所述结构式 II 包含三维区域, 它们由其局部环境定界, 这归因于其不同于局部环境的组成; 并且具有如下化学组成  $Y^1_a Y^2_b O_x$ , 并且其最大直径(通过所述区域的重心并连接该区域表面(界面)上的两个点的最长距离)从 1 纳米至 100 微米, 经常从 10 纳米至 500 纳米或从 1 微米至 50 或 25 微米.

特别有利的是, 新颖的多金属氧化物 II 是其中  $Y^1$  为钛的那些物质.

在这些物质中, 又优选的是结构式 III 的物质:



式中

Z<sup>2</sup> 为钼和/或钨,Z<sup>3</sup> 为镍和/或钴,Z<sup>4</sup> 为铌, 碱金属和/或碱土金属,Z<sup>5</sup> 为磷, 砷, 硼, 锗, 锡, 钽和/或铅,Z<sup>6</sup> 为硅, 铝, 钛和/或锆,Z<sup>7</sup> 为铜, 银和/或金,

a'' 为从 0.1-1,

01-09-07

b) 15  
47

b''为从 0.2-2,  
 c''为从 3-10,  
 d''为从 0.02-2,  
 e''为从 0.01-5, 优选从 0.1-3,  
 f''为从 0-5,  
 g''为从 0-10,  
 h''为从 0-1,  
 x''和 y''为通过除氧以外在 III 中元素的化合价和频率而确定的数,

p''和 q''为  $p''/q''$  是从 0.1-5, 优选从 0.5-2 的数。  
 特别优选的物质 III 是其中  $Z_{10}^{2+}$  为 (钨)<sub>10</sub> 和  $Z_{12}^{2+}$  为 (钼)<sub>12</sub> 的那些物质。

另外, 根据本发明, 如果选用作固定床催化剂 1 的多金属氧化物 II(多金属氧化物 III)  $[Y^1, Y^2, O_x], ([Bi_x Z^2, O_x], \dots)$  总量的至少 25 摩尔%(优选至少 50 摩尔%, 更优选至少 100 摩尔%)以三维区域的形式存在于根据本发明适合的多金属氧化物 II(多金属氧化物 III)中, 将是有利的, 所述三维区域由其局部环境界定, 这归因于其不同于局部环境的组成; 并且具有如下化学组成  $Y^1, Y^2, O_x, [Bi_x Z^2, O_x]$  并且其最大直径从 1 纳米至 100 微米。

有关成形, 涉及包含多金属氧化物 I 的催化剂的陈述同样适用于包含多金属氧化物 II 的催化剂。

包含多金属氧化物 II 的活性材料的制备例如描述于 EP-A575897 和 DE-A19855913 中。

通常, 该新颖方法的第一反应段在载有环形催化剂的管束反应器中进行, 例如如 EP-A700714 中所述。

最为简单地说, 这意味着, 根据本发明使用的固定床催化剂 1 存在于管束反应器的金属管中, 并且使通常为盐熔融物的恒温介质(单区操作)在金属管的四周通过。简单地说, 盐熔融物和反应气体混合物可以顺流或逆流供料。然而, 考虑到反应器, 盐熔融物(恒温介质)可以

01.09.07

b)

16  
47

沿管束四周以曲流的方式输送，以致使，当仅仅考虑整个反应器时，盐熔融物相对于反应气体混合物的流动方向是顺流或逆流。通常这样设置恒温介质(热交换介质)的流动速度，以致使，热交换介质从进入反应器至排出反应器的温度增加值为 $> 0\text{--}10^\circ\text{C}$ ，通常 $> 2\text{--}8^\circ\text{C}$ ，或 $> 3\text{--}6^\circ\text{C}$ 。在进入管束反应器时热交换介质的温度通常为 $310\text{--}360^\circ\text{C}$ ，常常从 $320\text{--}340^\circ\text{C}$ 。

特别合适的热交换介质是液体恒温介质。特别有利的是，使用盐的熔融物，如硝酸钾，亚硝酸钾，亚硝酸钠和/或硝酸钠，或低熔点金属的熔融物，如钠、汞和不同金属的合金。

有利的是，在加入之前，将催化剂床 1 的反应气体原料混合物 1 预热至反应温度。在上述第一反应段的新颖变化中，该温度通常从 $310\text{--}360^\circ\text{C}$ ，经常从 $320\text{--}340^\circ\text{C}$ 。

考虑到应用技术有利的方式，在双区管束反应器中进行该新颖方法的第一反应段。根据本发明可以使用的双区管束反应器的优选变更披露于 DE-C2830765。然而，披露于 DE-C 2513405, US-A3147084, DE-A2201528, EP-A383224 和 DE-A2903218 中的双区管束反应器也适合于进行该新颖方法的第一反应段。

最为简单地说，这意味着根据本发明使用的固定床催化剂 1 存在于管束反应器的金属管中，并且使两种空间彼此分开的恒温介质(通常为盐熔融物)沿金属管四周通过。根据本发明，遍布相应盐浴的管部分表示反应区。最为简单地说，这意味着：盐浴 A 沿管部分(反应区 A)流动，其中，将发生丙烯的氧化反应(一次通过)，直至达到 40-80 摩尔% 的转化率为止；并且，盐浴 B 沿管部分(反应区 B)流动，其中，将发生丙烯随后的氧化反应(一次通过)，直至达到 90 摩尔% 的转化率为止(如果需要，根据本发明使用的反应区 A, B 之后还可以有另外的反应区，该区保持独立的温度)。

就应用技术而言，有利的是，新颖方法的第一反应段不包含另外的反应区，即有利的是，盐浴 B 沿管部分流动，其中，将发生丙烯随后的氧化反应(一次通过)，直至达到大于或等于 92 摩尔% 或者大于或

01-09-07 b) 17  
47

等于 94 摩尔% 或更高的转化率为止。

通常，反应区 B 的起始位置在反应区 A 的热点最大值之后。反应区 B 的热点最大值通常低于反应区 A 的热点最大值。

根据本发明，相对于流经反应管的反应气体混合物的流动方向，可以使两种盐浴 A, B 顺流或逆流通过环绕反应管的空间。根据本发明，当然，也可以将顺流用于反应区 A，而将逆流用于反应区 B 中(反之亦然)。

在所有上述构形中，在相应的反应区内，也可以在平行于反应管的盐熔融物流上重叠横流，以致使，该独立的反应区相当于如描述于 EP-A700714 或 EP-A700893 中的管束反应器，并且在纵向截面中，使交换介质的曲流通过催化剂管束。

有利的是，在加入之前，将催化剂床 1 的反应气体原料混合物 1 预热至反应温度。

在上述管束反应器(也适用于单区管束反应器)中，催化剂管通常由铁素体钢制成，并且壁厚通常从 1-3 毫米，内径通常从 20-30 毫米，经常从 21-26 毫米。就应用技术而言，有利的是，包含在管束容器中的催化剂管数量至少为 5000，优选至少 10,000。包含在管束容器中的催化剂管数量经常从 15,000 至 30,000。具有多于 40,000 个催化剂管的管束反应器往往是例外情况。在容器内，催化剂管通常是均匀分布的，有利的是，对分布进行选择，以致使，中心内轴间或相邻催化剂管之间的距离(即催化剂管间隔)为 35-45 毫米(例如参见 EP-B 468290)。

特别合适的热交换介质是流体恒温介质。特别有利的是使用盐的熔融物，如硝酸钾，亚硝酸钾，亚硝酸钠和/或硝酸钠，或低熔点金属的熔融物，如钠，汞和不同金属的合金。

通常，在双区管束反应器中流动的所有上述构形中，对热交换介质两个所需循环内的流动速度进行选择，以致使，热交换介质从进入反应器至排出反应器的温度增加值(由于反应的放热)为 0-15°C，即根据本发明，上述  $\Delta T$  可以为 1-10°C，或为 2-8°C，或者为 3-6°C。

01-09-07

18  
47

根据本发明，在进入反应区 A 时热交换介质的温度通常为 310-340 °C。根据本发明，一方面，在进入反应区 B 时热交换介质的温度通常为 315-380 °C，另一方面，同时该温度至少在进入反应区 A 时热交换介质温度之上 5 °C。

优选的是，在进入反应区 B 时热交换介质的温度至少在进入反应区 A 时热交换介质温度之上 10 °C。因此，根据本发明，在进入反应区 A 和 B 时温度之间的差至多为 20 °C，至多 25 °C，至多 30 °C，至多 40 °C，至多 45 °C 或至多 50 °C。然而，上述温度差通常不大于 50 °C。在该新颖方法中，催化剂床 1 所选丙烯装载量越多，在进入反应区 A 时热交换介质的温度和在进入反应区 B 时热交换介质的温度之间的差就越大。

根据本发明，在进入反应区 B 时热交换介质的温度有利的是从 330-370 °C，特别有利的是从 340-370 °C。

在该新颖的方法中，两个反应区 A, B 当然也能够在空间上彼此分开的管束反应器中实现。如果需要，也可以在两个反应区 A, B 之间安装热交换器。当然，也可以将两个反应区 A, B 设计成流化床。

此外，在该新颖的方法中（不仅在 1-区而且在 2-区的方案中），也可能使用其体积-比活在反应气体原料混合物 1 流动方向上连续、突然或逐步增加的催化剂床 1（这可以例如如 WO98/24746 中所述或如 JP-A91/294239 中所述或借助利用作为稀释剂的惰性材料而实现）。除氮，蒸汽和/或碳的氧化物以外，也可使用 EP-A293224 和 EP-B257565 中推荐的惰性稀释气（例如仅仅是丙烷或仅仅是甲烷等等）。如果需要，后者也可以结合催化剂床的体积-比活而使用，所述体积-比活在反应气体混合物流动方向上增加。

另外，需要再次指出的是，特别是 DE-B2, 201, 528 中所述的双区管束反应器可以用来完成本发明新颖方法的反应段 1，所述反应器种类提供了将部分相对热的反应区 B 的传热介质转移至反应区 A 中的可能性，以便如果需要的话，加热冷的反应气体原料混合物或冷的循环气体。此外，在单独反应区内的管束特性能够如 EP-A382098 所述进行

01-09-07 b) 19  
47

设计。

根据本发明，业已证明，在进入第二反应段之前，对离开第一反应区的产物气体混合物进行冷却是有利的，以便抑制在第一反应段形成的丙烯醛部分的完全燃烧。为此，后冷却器通常连接在两个反应段之间。在最为简单的情况下，这可以是一间接管束热交换器。产物气体混合物通常通过管并且使其种类与用于管束反应器推荐的热交换介质相应的热交换介质沿管输送。有利的是，管的内部填充惰性背衬(例如，不锈钢螺旋，块滑石环，块滑石球等)。这些将改善热交换并在所述三氧化钼进入第二反应段之前，捕集由第一反应段的固定催化剂床升华的任何三氧化钼。如果后冷却器由用硅酸锌涂布材料涂布的不锈钢制成，这将是有利的。

通常，在该新颖方法中，以一次通过计，第一反应段的丙烯转化率大于或等于 92 摩尔% 或大于或等于 94 摩尔%。通常，一次通过造成的形成丙烯醛和形成丙烯酸副产物的选择性大于或等于 92 摩尔% 或大于或等于 94 摩尔%，或者经常大于或等于 95 摩尔% 或大于或等于 96 摩尔% 或大于或等于 97 摩尔%。

所述新颖方法适合于催化剂床 1 的丙烯装载量如下： $\geq 165$  升(S. T. P.)/升·小时或 $\geq 170$  升(S. T. P.)/升·小时或 $\geq 175$  升(S. T. P.)/升·小时，或 $\geq 180$  升(S. T. P.)/1·h，但催化剂床 1 的丙烯装载量也可以如下： $\geq 185$  升(S. T. P.)/升·小时或 $\geq 190$  升(S. T. P.)/升·小时或 $\geq 200$  升(S. T. P.)/升·小时或 $\geq 210$ (S. T. P.)/升·小时，以及如下的装载量： $\geq 220$  升(S. T. P.)/升·小时或 $\geq 230$  升(S. T. P.)/升·小时或 $\geq 240$  升(S. T. P.)/升·小时或 $\geq 250$  升(S. T. P.)/升·小时。

根据本发明用于反应气体原料混合物 1 的惰性气体可以包含 $\geq 20$  或 $\geq 30$  或 $\geq 40$  或 $\geq 50$  或 $\geq 60$  或 $\geq 70$  或 $\geq 80$  或 $\geq 90$  或 $\geq 95\%$  体积的分子氮。

在催化剂床 1 的丙烯装载量在 250 升(S. T. P.)之上的情况下，对于新颖方法用的反应气体原料混合物 1 而言，推荐存在惰性稀释气(在此，惰性稀释气通常指的是：在一次通过相应的反应段期间转化率低于 5%，优选低于 2% 的那些气体)，如丙烷，乙烷，甲烷，戊烷，丁烷，

01.09.07

b)  $\frac{20}{47}$ 

二氧化碳，一氧化碳，水蒸汽和/或稀有气体。然而，这些气体或其混合物也可以在催化剂床 1 更低丙烯装载量时存在于反应气体原料混合物 1 中，或可以仅用作稀释气体。令人惊奇的是，在均匀、即化学上均一的催化剂床 1 的情况下，该新颖方法通常也能够在良好选择性下进行。

当丙烯装载量增加时，与第一反应段中所述的单区方法相比，所述的双区方法是优选的。

在根据本发明的通常方法中，第一固定床催化剂的丙烯装载量通常不超过 600 升(S. T. P.)/升. 小时。通常，在该新颖方法中第一固定床催化剂的丙烯装载量 $\leq$ 300 升(S. T. P.)/升. 小时，经常 $\leq$ 250 升(S. T. P.)/升. 小时。

在该新颖的方法中，第一反应段的操作压力可以在大气压以下(例如至多 0.5 巴)或在大气压之上。典型地，第一反应段的操作压力为 1-5 巴，经常为 1.5-3.5 巴。通常，第一反应段的反应压力不超过 100 巴。

在反应气体原料混合物 1 中  $O_2$ :  $C_3H_6$  的摩尔比，根据本发明必须 $\geq 1$ 。通常该比率 $\leq 3$ 。在反应气体原料混合物 1 中  $O_2$ :  $C_3H_6$  的摩尔比，根据本发明经常 $\geq 1.5$ 且 $\leq 2.0$ 。

在第一反应段中所需的合适的分子氧来源是空气和分子氮贫化的空气(例如 $\geq 90\%$ 体积的  $O_2$ ， $\leq 10\%$ 体积的  $N_2$ )。

根据本发明，反应气体原料混合物 1 的丙烯部分例如可以为 4-15，经常从 5-12%体积，或从 5-8%体积(所有情况均以总体积计)。

该新颖方法经常以反应气体原料混合物 1 中丙烯: 氧: 情性气体(包括水蒸汽)在如下的体积比下进行：1:(1.0-3.0):(5-25)，优选的是1:(1.5-2.3):(10-15)。

除所述的组份以外，通常，反应气体原料混合物 1 基本不包含另外的组份。

就应用技术而言，有利的是，在上述后冷却器中，将第一反应段的产物气体混合物冷却至 210-290°C 的温度，经常冷却至 220-260°C，

(01-09-07)

21  
b) 47

或冷却至 225–245°C。将第一反应段的产物气体混合物冷却至低于第二反应段的温度以下是完全可能的。然而，所述后冷却是非强制性的并且特别是如果产物气体混合物从第一反应段至第二反应段的通道较短的话，后冷却通常可以省略。通常，该新颖方法另外还可以这样的方式实现，即在第二反应段中的需氧量不被反应原料混合物 1 的相应高氧含量所包括，而是将所需的氧在第一和第二反应段之间的区域进行加料。这可以在后冷却之前，期间和/或之后进行。在纯氧和氧与惰性气体混合物的第二反应段中所需的合适的分子氧来源例如是空气和分子氮贫化的空气(例如≥90%体积的 O<sub>2</sub>, ≤10%体积的 N<sub>2</sub>)。通常以压缩至反应压力的形式，添加氧源。

根据本发明，如此产生的反应气体原料混合物 2 的丙烯醛部分，例如可以是 3–15，经常是 4–10%体积或是 5–8%体积(在所有情况下均以总体积计)。

根据本发明，在反应气体原料混合物 2 中 O<sub>2</sub>:丙烯醛的摩尔比必须≥0.5 或 1。通常，该摩尔比≤3。根据本发明，在反应气体原料混合物 2 中 O<sub>2</sub>:丙烯醛的摩尔比经常为 1–2 或 1–5。在反应气体原料混合物 2 中丙烯醛:氧:蒸汽:惰性气体如下的体积比条件下进行该新颖的方法：1:(0.5 或 1–3):(0–20):(3–30)，优选的是 1:(1–3):(0.5–10):(7–10)。

在第二反应段中的操作压力可以低于大气压(例如至多 0.5 巴)或高于大气压。典型地，在第二反应区中的操作压力，根据本发明为 1–5，经常为 1–3 巴。通常，在第二反应区中的反应压力不超过 100 巴。

与第一反应段一样，可在载有环形催化剂的管束反应器中并且例如如 EP-A700893 中所述，以简单的方式进行该新颖方法的第二反应段。

最简单地说，这意味着：根据本发明使用的固定床催化剂 2 存在于管束反应器的金属管中，并且使通常为盐熔融物的恒温介质(单区工艺)沿金属管通过。简单地说，盐熔融物和反应气体混合物可以顺流或逆流供料。然而，考虑到反应器，盐熔融物(恒温介质)可以沿管束四

01-09-07

b) 22  
47

周以曲流的方式输送，以致使，当仅仅考虑整个反应器时，盐熔融物相对于反应气体混合物的流动方向是顺流或逆流。通常这样设置恒温介质(热交换介质)的流动速度，以致使，热交换介质从进入反应器至排出反应器的温度增加值(由于反的放热)为 $\geq 0\text{--}10^\circ\text{C}$ ，通常为 $\geq 2\text{--}8^\circ\text{C}$ ，或为 $\geq 3\text{--}6^\circ\text{C}$ 。在进入管束反应器时热交换介质的温度通常为 $230\text{--}300^\circ\text{C}$ ，常常为 $245\text{--}285^\circ\text{C}$ 或为 $245\text{--}265^\circ\text{C}$ 。合适的热交换介质是：上述用于第一反应段的流体恒温介质。

有利的是，在加入之前，将催化剂床 2 的反应气体原料混合物 2 预热至反应温度。在上述第二反应段的新颖变化中，反应温度经常为 $230\text{--}300^\circ\text{C}$ ，常常为 $245\text{--}285^\circ\text{C}$ 或为 $245\text{--}265^\circ\text{C}$ 。

通常，将第一反应段的单区步骤与第二反应段的单区步骤相结合，对反应气体混合物和恒温介质的相对流动进行选择，以便在两个阶段中相同。

然而，该新颖方法的第二反应段，当然也能够用与第一反应段相应的方式来实现，如两个空间上顺序的反应区 C, D，有利的是，反应区 C 的温度从 $230\text{--}270^\circ\text{C}$ ，反应区 D 的温度从 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ ，同时至少在反应区 C 温度之上 $10^\circ\text{C}$ 。

优选的是，使反应区 C 延伸至丙烯醛的转化率为 65-80 摩尔%。此外，有利的是，反应区 C 的温度为 $245\text{--}260^\circ\text{C}$ 。优选的是，反应区 D 的温度至少比反应区 C 的温度高 $20^\circ\text{C}$ ，并且有利的是 $265\text{--}285^\circ\text{C}$ 。

在该新颖的方法中，所选丙烯醛的装载量越高，反应区 C 的温度和反应区 D 的温度之间的差就应选择得越大。然而，在新颖方法中，上述温度差通常不大于 $40^\circ\text{C}$ ，即根据本发明，反应区 C 的温度和反应区 D 的温度之间的差可以至多 $15^\circ\text{C}$ ，至多 $25^\circ\text{C}$ ，至多 $30^\circ\text{C}$ ，至多 $35^\circ\text{C}$ ，或至多 $40^\circ\text{C}$ 。

在该新颖方法中，以第二反应段一次通过计，丙烯醛的转化率通常可以 $\geq 92$  或 $\geq 94$  或 $\geq 96$  或 $\geq 98$  且经常 $\geq 99$  摩尔%。以转化的丙烯醛计，形成丙烯酸的选择性通常可以 $\geq 92$  或 $\geq 94$  摩尔%，经常可以 $\geq 95$  或 $\geq 96$  或 $\geq 97$  摩尔%。

031-075-07

23  
47

所述新颖方法适合于催化剂床 2 的丙烯醛装载量如下:  $\geq 140$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 150$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 160$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 170$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 175$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 180$  升 (S. T. P.) / 升. 小时, 但催化剂床 2 的丙烯醛的合适装载量也可以如下:  $\geq 185$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 190$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 200$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 210$  (S. T. P.) / 升. 小时, 以及如下的装载量:  $\geq 220$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 230$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 240$  升 (S. T. P.) / 升. 小时或  $\geq 250$  升 (S. T. P.) / 升. 小时。

根据本发明在第二反应段中伴随使用的惰性气体可以包含  $\geq 30$  或  $\geq 40$  或  $\geq 50$  或  $\geq 60$  或  $\geq 70$  或  $\geq 80$  或  $\geq 90$  或  $\geq 95\%$  体积的分子氮。

有利的是, 在新颖的方法中, 在第二反应段中的惰性稀释气体包含 5-20% 重量的水(在第一反应段中形成)和 70-90% 重量的氮气。

除在本公开文本中指出的组份以外, 反应气体原料混合物 2 通常基本上不含其它的组份。

在第二固定床催化剂的丙烯醛装载量在 250 升 (S. T. P.) 之上的情况下, 对于反应气体原料混合物 2 而言, 推荐存在惰性稀释气, 如丙烷, 乙烷, 甲烷, 戊烷, 丁烷, 二氧化碳, 一氧化碳, 水蒸汽和/或稀有气体。然而, 这些气体或其混合物也可以在更低丙烯醛装载量时存在。利用均匀的、即化学上均一的催化剂床 2, 该新颖方法通常也能够在良好选择性下进行。

在该新颖的方法中, 第二固定床催化剂的丙烯醛装载量通常不超过 600 升 (S. T. P.) / 升. 小时。通常, 在该新颖方法中, 催化剂床 2 的丙烯醛装载量  $\leq 300$  升 (S. T. P.) / 升. 小时, 经常  $\leq 250$  升 (S. T. P.) / 升. 小时, 而不明显降低转化率和选择性。

通常, 在该新颖方法中, 第二催化剂床的丙烯醛装载量比第一催化剂床丙烯装载量低约 10 升 (S. T. P.) / 升. 小时, 经常低约 20 或 25 升 (S. T. P.) / 升. 小时。这主要是由于这样的事实: 即在第一反应段中, 相对于丙烯醛, 转化率和选择性通常达不到 100%。此外, 第二反应阶段的需氧量通常被空气所包括。随着丙烯醛装载量的增加, 与在第二

01-09-07

b) 24  
47

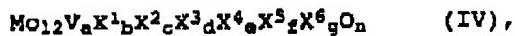
反应阶段中进行的单区方法相比，优选所述的双区方法。

值得注意的是，在该新颖方法中，在两个反应段之间平衡的且以转化的丙烯为基础的形成丙烯酸的选择性，甚至在最高丙烯和丙烯醛装载量时，通常可以≥83摩尔%，经常≥85摩尔%或≥88摩尔%，常常≥90摩尔%或93摩尔%。

根据本发明使用的，适合于在第二反应阶段中丙烯醛气相催化氧化的环形固定床催化剂2是如下所述的所有催化剂：其活性材料是至少一种含Mo和V的多金属氧化物。

所述合适的多金属氧化物活性材料描述于例如US-A3 775 474, US-A 3 954 855, US-A3 893 951和US-A4 339 355中。另外也特别合适的是下列文献中的多金属氧化物活性材料：EP-A 427 508, DE-A2 909 671, DE-C 31 51 805, 德国申请公开DE-B2, 626, 887, DE-A 43 02 991, EP-A 700 893, EP-A 714 700和DE-A 19 73 6105。在本申请中特别优选的是EP-A714 700和DE-A 1973 6105的举例性实施方案。

适合于固定床催化剂2的许多多金属氧化物活性材料可以归纳在结构式IV中：



式中：

X<sup>1</sup>为W, Nb, Ta, Cr和/或Ce,

X<sup>2</sup>为Cu, Ni, Co, Fe, Mn和/或Zn,

X<sup>3</sup>为Sb和/或Bi,

X<sup>4</sup>为一种或多种碱金属,

X<sup>5</sup>为一种或多种碱土金属,

X<sup>6</sup>为Si, Al, Ti和/或Zr,

a为1-6,

b为0.2-4,

c为0.5-18,

d为0-40,

01-09-07

b)  $\frac{25}{47}$ 

e 为 0-2,

f 为 0-4,

g 为 0-40, 以及

n 是通过除氧以外的元素在 IV 中的化合价和频率而确定的数。

活性多金属氧化物 IV 的优选实施方案是结构式 IV 的那些, 其中:

X<sup>1</sup> 为 W, Nb, 和/或 Cr,X<sup>2</sup> 为 Cu, Ni, Co 和/或 Fe,X<sup>3</sup> 为 Sb,X<sup>4</sup> 为 钠 和/或 钾,X<sup>5</sup> 为 Ca, Sr 和/或 Ba,X<sup>6</sup> 为 Si, Al 和/或 Ti,

a 为 1.5-5,

b 为 0.5-2,

c 为 0.5-3,

d 为 0-2,

e 为 0-0.2,

f 为 0-1, 以及

n 是通过除氧以外的元素在 IV 中的化合价和频率而确定的数。

然而, 特别优选的多金属氧化 IV 是结构式 V 的那些:



式中

Y<sup>1</sup> 为 W 和/或 Nb,Y<sup>2</sup> 为 Cu 和/或 Ni,Y<sup>5</sup> 为 Ca 和/或 Sr,Y<sup>6</sup> 为 Si 和/或 Al,

a' 为 2-4,

b' 为 1-1.5,

01-09-07

b)  $\frac{26}{47}$  $c'$  为 1-3, $f'$  为 0-0.5, $g'$  为 0-8, 以及 $n'$  为通过除氧以外在 V 中元素的化合价和频率而确定的数。

适合于本发明的多金属氧化物活性材料(IV)可用本身已知的方法获得,例如在 DE-A 4335973 和在 EP-A 714700 中披露的方法。

原则上,简单地说,根据本发明适合于固定床催化剂 2 的多金属氧化物活性材料,特别是结构式 IV 的那些活性材料,可以用如下方式进行制备,即由其元素构成合适的来源,生产非常紧密,优选为细碎的干混物,组成相应于其化学计量;并在 350-600°C 下对所述干混物进行煅烧。煅烧可以在惰性气体下或在氧化气氛,例如空气(惰性气体和氧的混合物)下或在还原气氛(例如惰性气体和还原气体,如 H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, 甲烷和/或丙烯醛的混合物,或所述还原气体本身)下进行。煅烧时间从几分钟至几小时,并且通常随温度的升高而降低。多金属氧化物活性物质 IV 的元素构成的合适来源为:已经是氧化物的那些化合物和/或通过至少在氧压下进行加热能够转化成氧化物的那些化合物。

用于制备多金属氧化物 IV 的原料化合物的紧密混合可以干或湿的形式进行。如果以干的形式进行,有利的是,以细碎粉末的形式使用原料化合物,并且在混合和任何压实之后,进行煅烧。然而,优选的是,以湿的形式进行紧密混合。

通常,以水溶液和/或悬浮液的形式使原料化合物彼此混合。特别是,当仅将元素组成的溶解源用作原料时,用所述的混合方法得到紧密的干混物。优选使用的溶剂是水。然后对得到的含水物质进行干燥,优选的是,在 100-150°C 的出口温度下,借助喷雾干燥含水物质而进行所述干燥过程。

在形成环形催化剂构形之后,将适合于固定床催化剂 2 的多金属氧化物,特别是结构式 IV 的那些多金属氧化物用于该新颖的方法,另外,特别是可利用相应于固定床催化剂 1 的方法,在最终煅烧之前或之后进行成形。例如,可以由粉末状的活性物质或其未煅烧的前体

01-00-07

27  
47

物质，借助压实而得到希望的催化剂构形(例如借助挤压)，而制备环形无载体的催化剂，如果需要，也可添加助剂，例如作为润滑剂的石墨或硬脂酸和/或模塑助剂和增强剂，如玻璃微纤维，石棉，碳化硅或钛酸钾。如上所述，合适的无载体的催化剂是中空圆柱体，其外径和长度从2-10毫米。壁厚从1-3毫米是有利的。

当然，粉状活性物质或其粉状未煅烧的前体物质的成形也能够通过对预成形为环的惰性催化剂载体进行涂布而完成。用于制备涂布催化剂的环形载体的涂布通常在合适的旋转容器中进行，例如，如DE-A2909671，EP-A293859或EP-A714700中所述。

为对载体进行涂布，有利的是，首先使进行涂布的粉状物质润湿，并且在涂布之后，例如借助热空气再次进行干燥。涂布至载体上粉末物质的涂层厚度有利的是从10-1000微米，优选从50-500微米，特别优选从150-250微米。

合适的载体材料是常规的多孔或无孔的氧化铝，氧化硅，二氧化钛，二氧化锆，碳化硅或硅酸盐，如硅酸镁或硅酸铝。优选具有明显表面粗糙度的载体。有利的是，将长度从2-10毫米和外径从4-10毫米的中空圆柱体用作载体。此外，壁厚通常为1-4毫米。根据本发明优选使用的环形载体，其长度为3-6毫米，外径为4-8毫米，壁厚为1-2毫米。根据本发明，特别适用作载体的环尺寸是7mm×3mm×4mm(外径×长度×内径)的环。当然，涂布至载体表面上催化活性氧化物的细度应适合于所希望的涂层厚度(参见EP-A714700)。

当然，固定床催化剂2的多金属氧化物活性材料也能够成形为环形承载的催化剂。

此外，根据本发明，用作固定床催化剂2的有利的多金属氧化物活性材料为结构式VI的材料

$[D]_p [E]_q$  (VI),

式中

01-09-07

b) 28  
47D 为  $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Z}^1_b\text{Z}^2_c\text{Z}^3_d\text{Z}^4_e\text{Z}^5_f\text{Z}^6_g\text{O}_x$ ,E 为  $\text{Z}^7_{12}\text{Cu}_h\text{H}_i\text{O}_j$ , $Z^1$  为 W, Nb, Ta, Cr 和/或 Ce, $Z^2$  为 Cu, Ni, Co, Fe, Mn 和/或 Zn, $Z^3$  为 Sb 和/或 Bi, $Z^4$  为 Li, Na, K, Rb, Cs 和/或 H, $Z^5$  为 Mg, Ca, Sr 和/或 Ba, $Z^6$  为 Si, Al, Ti 和/或 Zr, $Z^7$  为 Mo, W, V, Nb 和/或 Ta,

a'' 为 1-8,

b'' 为 0.2-5,

c'' 为 0-23,

d'' 为 0-50,

e'' 为 0-2,

f'' 为 0-5,

g'' 为 0-50,

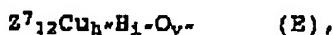
h'' 为 4-30,

i'' 为 0-20,

x'' 和 y'' 为通过除氧以外在 VI 中元素的化合价和频率而确定的数。

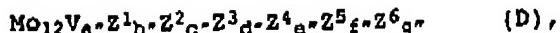
p 和 q 为：除 0 以外的数，其 p/q 比为 160:1-1:1,

所述材料可通过如下方法得到：以细碎形式单独地预形成多金属氧化物 E(原料 1)



然后，以希望的比率 p:q，将预形成的固体原料 1 掺入元素 Mo, V,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $Z^4$ ,  $Z^5$  和  $Z^6$  源的水溶液、水悬浮液或细碎的干混物中，所述元素源包含化学计量的上述元素 D(原料 2)

01-09-07

b) 29  
47

如果需要，对得到的含水混合物进行干燥，以及在成形为希望催化剂构形之前或之后，于 250-600°C，对如此得到的干燥前体材料进行煅烧。

在≤70°C 下将制得的固体原料 1 掺入含水原料 2 中的情形下，多金属氧化物材料 VI 是优选的。包含多金属氧化物 VI 的活性材料的制备的详细说明包括在例如 EP-A668104, DE-A 19736105 和 DE-A19528646 中。

有关成形，在包含多金属氧化物 IV 的活性材料的情况下说明也适用于包含多金属氧化物 VI 的活性材料。

以有利于应用技术的方式，在双区管束反应器中进行该新颖方法的第二反应段。根据本发明，可以用于第二反应阶段的双区管束反应器的优选变化披露于 DE-C2830765 中。然而，披露于 DE-C2513405, US-A3147084, DE-A2201528, EP-A383224 和 DE-A 2903582 中的双区管束反应器也适合于进行该新颖方法的第二反应阶段。

简单地说，这意味着，根据本发明使用的固定床催化剂存在于管束反应器的金属管中，并且使通常为盐熔融物的空间上基本彼此分开的两种恒温介质在金属管的四周通过。根据本发明，遍布相应盐浴的管部分表示反应区。

简单地说，这意味着：盐浴 C 沿那些管部分（反应区 C）流动，其中，将发生丙烯醛的氧化反应（一次通过），直至达到 55-85 摩尔% 的转化率为止；并且，盐浴 D 沿管部分（反应区 D）流动，其中，将发生丙烯醛随后的氧化反应（一次通过），直至达到 90 摩尔% 的转化率为止（如果需要，根据本发明使用的反应区 C, D 之后可以有另外的反应区，该区保持独立的温度）。

就应用技术而言，如果该新颖方法的反应段 2 不包含另外的反应区，将是有利的。即，有利的是，盐浴 D 沿管部分流动，其中发生丙烯醛随后的氧化反应（一次通过），直至达到大于或等于 92 摩尔% 或者

01-09-07

b) 30  
47

大于或等于 94 摩尔% 或大于或等于 96 摩尔% 或大于或等于 98 摩尔%，  
以及甚至经常大于或等于 99 摩尔% 或更高的转化率为止。

通常，反应区 D 的起始位置在反应区 C 的热点最大值之后。反应区 D 的热点最大值的温度通常低于反应区 C 的热点最大值温度。

根据本发明，相对于流经反应管的反应气体混合物的流动方向，可以使两种盐浴 C, D 顺流或逆流通过环绕反应管的空间。根据本发明，当然，也可以将顺流用于反应区 C，而将逆流用于反应区 D 中(反之亦然)。

在所有上述构形中，在相应的反应区内，也可以在平行于反应管的盐熔融物流上重叠横流，以致使，该独立的反应区相当于如描述于 EP-A700714 或 EP-A700893 中的管束反应器，并且在纵向截面中，使交换介质的曲流大致通过催化剂管束。

在上述管束反应器(也适用于单区方法的管束反应器)中，所用的催化剂管通常由铁素体钢制成，并且壁厚通常为 1-3 毫米。其内径通常为 20-30 毫米，经常为 22-26 毫米。就应用技术而言，有利的是，包含在管束容器中的催化剂管数量至少为 5000，优选至少 10,000。包含在反应容器中的催化剂管数量经常为 15,000 至 30,000。具有多于 40,000 个催化剂管的管束反应器往往是例外情况。在容器内，催化剂管通常是均匀分布的，有利的是，对分布进行选择，以致使，相邻催化剂管的中心内轴之间的距离(即催化剂管间隔)为 35-45 毫米(例如参见 EP-B 468290)。

特别合适的热交换介质是流体恒温介质。特别有利的是使用盐的熔融物，如硝酸钾，亚硝酸钾，亚硝酸钠和/或硝酸钠，或低熔点金属的熔融物，如钠，汞和不同金属的合金。

通常，在双区管束反应器中流动的所有上述构形中，对热交换介质两个所需循环内的流动速度进行选择，以致使，热交换介质从进入反应器至排出反应器的温度增加值为 0-15°C，即根据本发明，上述  $\Delta T$  可以为 1-10°C，或为 2-8°C，或者为 2-6°C。

在新颖的双区方法中，在进入反应区 C 时热交换介质的温度在第

01-000-07

b) 31  
47

二反应段通常为 230-270°C。根据本发明，一方面，在进入反应区 D 时热交换介质的温度通常为 250-300°C，另一方面，同时该温度至少在进入反应区 C 时的热交换介质温度之上 10°C。

优选的是，在进入反应区 D 时热交换介质的温度至少在进入反应区 C 时的热交换介质温度之上 20°C。因此，根据本发明，在进入反应区 C 和 D 时温度之间的差至多为 15°C，至多 25°C，至多 30°C，至多 35°C 或至多 40°C。然而，上述温度差通常不大于 50°C。在该新颖方法中，催化剂床 2 所选丙烯醛装载量越多，在进入反应区 C 时的热交换介质的温度和在进入反应区 D 时的热交换介质的温度之间的差就越大。优选的是，在进入反应区 C 时的温度为 245-260°C，进入反应区 D 时的温度为 265-285°C。

在该新颖的方法中，两个反应区 C, D 当然能够在空间上彼此分开的管束反应器中实现。如果需要，也可以在两个反应区 C, D 之间安装热交换器。当然，也可以将两个反应区 C, D 设计成流化床。

此外，在该新颖的方法中，也可使用其体积-比活在反应气体原料混合物流动方向上连续、突然或逐步增加的催化剂床 2 (这可以例如通过利用惰性材料的稀释或多金属氧化物活性的改变而实现)。

对于第二反应段的新颖步骤，也可使用 EP-A293224 和 EP-B257565 中推荐的惰性稀释气(例如仅仅是丙烷或仅仅是甲烷等等)。如果需要，惰性稀释气也可以结合催化剂床 2 的体积-比活而使用，所述体积-比活在反应气体混合物流动方向上降低。

另外，需要再次指出的是，特别是 DE-B2, 201, 528 中所述的双区管束类反应器可以用来完成新颖方法的第二反应段，所述反应器种类提供了将部分相对热的反应区 D 的传热介质转移至反应区 C 中的可能性，以便如果需要的话，加热太冷的反应气体原料混合物或冷的循环气体。此外，在单独反应区内的管束特征能够如 EP-A382098 所述进行设计。

当然，该新颖方法也能够在例如描述于 DE-C2830765, EP-A911313 和 EP-A383224 中的单个双区管束反应器中实现，因此，在双区管束反

01-09-017

b) 32  
47

应器的第一反应区中完成了第一反应段，并在第二反应区中完成了第二反应段。

该新颖方法特别适用于连续步骤。令人惊奇的是，在固定床催化剂具有高的原料装载量时，该新颖方法具有一次通过形成希望产物良好的选择性。

该新颖方法得不到纯的丙烯酸，而是混合物，可以用本身已知的方法(例如通过精馏和/或结晶)将丙烯酸同其中的副产物组分分离。可以将所使用的和/或在反应过程中形成的未转化的丙烯醛、丙烯和惰性稀释气循环至气相氧化中。在由丙烯开始的两阶段气相氧化中，有利的是，该循环在第一氧化段中进行。当然，如果需要，该新颖方法也能够在常规丙烯装载量的情况下使用。

另外，除非另有说明，在本公开文本中，转化率、选择性和停留时间定义如下：

$$\text{原料转化率} (\%) = \frac{\text{转换原料的摩尔数}}{\text{所用原料的摩尔数}} \times 100$$

$$\text{形成产物的选择性} = \frac{\text{转换成产物的原料的摩尔数}}{\text{转换原料的摩尔数}} \times 100$$

$$\text{停留时间(秒)} = \frac{\text{填充催化剂1的空的反应器体积}}{\text{反应气体原料混合物 的通过量 (L(S.T.P.)/h)}} \times 3600$$

### 实施例和对比例

#### a) 新颖固定床催化剂 1 的制备

##### 1. 原料 1 的制备

在 25°C，将 209.3kg 钨酸(72.94%重量的 W)每次少许地搅拌入 775kg 包含硝酸的硝酸铋水溶液中(11.2%重量的 Bi, 3~5%重量的游离硝酸；密度：1.22~1.27g/ml)。然后在 25°C 对得到的含水混合物再搅拌 2 小时，然后进行喷雾干燥。

借助气体进口温度为 300±10°C 和气体出口温度为 100±10°C 的顺流法，在转盘喷雾塔中进行喷雾干燥。然后在 780~810°C 对得到的喷

011.06-017 b) 33  
47

雾干燥粉末进行煅烧(在空气流经的旋转管式炉中(内部体积为 $1.54\text{m}^3$ ,  $200\text{m}^3$ (S. T. P.)空气/小时))。有关煅烧温度的精确设置, 重要的是, 使其适合于煅烧产物希望的相组成。相  $\text{WO}_3$ (单斜晶)和  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  是希望的; 存在 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (钨铋矿)是不希望的。因此, 如果在煅烧之后, 根据粉末  $\text{x-射线衍射图案}$  在反射角  $2\theta=28.4^\circ$  时的反射( $\text{CuK}\alpha$ 辐射)仍然可检测到化合物 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 的话, 必须重复制备并在所述温度范围内增加煅烧温度, 直至所述反射消失为止。对如此得到的煅烧混合氧化物进行研磨, 以致使, 最终颗粒的  $X_{50}$  值为 5 微米(参见《Ullmann 化工百科全书》Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版(1998), Electronic Release, Section 3.1.4 或 DIN66141)。然后, 将该研磨的材料与 1%重量(以研磨材料计)细碎的二氧化硅(堆积密度为  $150\text{g/l}$ ; 二氧化硅颗粒的  $X_{50}$  值为 10 微米, 且 BET 表面积为  $100\text{m}^2/\text{g}$ )混合。

## 2. 原料 2 的制备

借助在搅拌的同时, 于  $60^\circ\text{C}$  将  $213\text{kg}$  七钼酸铵溶解于 600 升水中, 并在  $20^\circ\text{C}$  下将  $0.97\text{kg}$  氢氧化钾水溶液(46.8%重量的 KOH)添加至保持在  $60^\circ\text{C}$  并搅拌的所得到的溶液中, 而制备溶液 A.

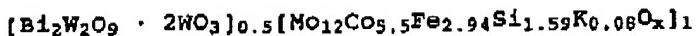
借助在  $60^\circ\text{C}$  将  $116.25\text{kg}$  硝酸铁水溶液(14.2%重量的 Fe)加入  $262.9\text{kg}$  硝酸钴水溶液(12.4%重量的 Co)中而制备溶液 B. 然后在保持  $60^\circ\text{C}$  的同时, 利用 30 分钟的时间, 连续地将溶液 B 泵送入一开始制取的溶液 A 中。然后在  $60^\circ\text{C}$  搅拌 15 分钟。接着, 将  $19.16\text{kg}$  硅胶(46.80%重量  $\text{SiO}_2$ , 密度:  $1.36\text{-}1.42\text{g/ml}$ , pH:  $8.5\text{-}9.5$ , 碱金属最大含量为 0.5%重量)添加至得到的含水混合物中并在  $60^\circ\text{C}$  另外搅拌 15 分钟。

然后, 借助顺流法在转盘式喷雾塔中进行喷雾干燥(气体入口温度:  $400\pm10^\circ\text{C}$ , 气体出口温度:  $140\pm5^\circ\text{C}$ )。最终喷雾干燥粉末的烧失量约 30%重量( $600^\circ\text{C}$  3 小时)。

## 3. 多金属氧化物活性材料的制备

以具有下列化学计算量的多金属氧化物活性材料所需的量, 将原料 1 均匀地与原料 2 混合:

01-09-07

b) 34  
47

另外，以上述总材料计，还均匀地混合 1.5%重量细碎的石墨(筛选：最少 50%重量小于 24 微米，最多 10%重量大于 24 微米和小于 48 微米，最多 5%重量大于 48 微米，BET 表面积：6-13m<sup>2</sup>/g)。将得到的干混物压缩成中空圆柱体，其长度为 3 毫米，外径为 5 毫米，壁厚为 1.5 毫米；然后按照如下进行热处理。

在空气流经的马弗炉(内积 60 升，1 升/每克活性材料前体空气的小时)中，开始从室温(25°C)至 190°C，以 180°C/小时的加热速率进行加热，在该温度(190°C)下保持 1 小时，然后以 60°C/小时的加热速率加热至 210°C。在以 60°C/小时的加热速率加热至 230°C 之前，再次在 210°C 保持 1 小时。在再次以 60°C/小时的加热速率加热至 265°C 之前，同样地在 230°C 保温 1 小时。然后，同样地在 265°C 保温 1 小时。接着，首先冷却至室温，并因此基本完成了分解相。然后，以 180°C/小时的加热速率加热至 465°C，并将该煅烧温度保持 4 小时。最终无载体的催化剂环的床形成了新颖的固定床催化剂 1。

### b) 新颖固定床催化剂 2 的制备

#### 1. 催化活性氧化物材料 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_8$ 的制备

将 190 克乙酸铜(II)一水合物溶解于 2700 克水中得到溶液 I。在 95°C 下，将 860 克七钼酸铵四水合物、143 克偏钒酸铵和 126 克仲钨酸铵七水合物依次溶解于 5500 克水中，从而得到溶液 II。然后，立即将所有溶液 I 一次搅拌入溶液 II 中。然后，以足以再次形成溶液的量，添加 25%重量的氨水溶液。以 110°C 的出口温度进行喷雾干燥。利用 ZS1-80 型捏合机(得自 Werner & Pfleiderer)，使得到的喷雾干燥粉末与每千克粉末 0.25kg 30%重量的乙酸水溶液进行捏合，然后在干燥炉中，在 110°C 干燥 10 小时。

将 700 克如此得到的催化剂前体在旋转管式炉(长 50 厘米，内径 12 厘米)中，在空气/氮混合物[(200 升 N<sub>2</sub>/15 升空气)/小时]中进行煅

01-09-07 b) 35  
47

烧。在煅烧期间，在 1 小时的时间内，首先将捏合材料连续地从室温(约 25°C)加热至 325°C。然后在该温度保温 4 小时。然后在 15 分钟的时间内将温度加热至 400°C。在该温度保温 1 小时，然后冷却至室温。

对煅烧的催化活性材料进行研磨，得到细碎的粉末，其 50% 的颗粒通过 1-10 微米筛孔尺寸的筛，并且大于 50 微米的最大尺寸的颗粒部分少于 1%。

## 2. 涂布催化剂的制备

将 28kg 环形载体(外径 7 毫米，长度 3 毫米，内径 4 毫米，块滑石，根据 EP-B714700 的表面粗糙度  $R_a$  为 45 微米，以载体体积计的总孔体积≤1% 体积，制造商：Caramtec DE)加入 200 升内积的涂覆盘(倾角 90°；Hicoater(得自 Lödige, DE))中。然后以 16rpm 使涂料盘旋转。用 25 分钟的时间，通过喷嘴，将 2000 克由 75% 重量水和 25% 重量甘油组成的水溶液喷至载体上。与此同时，用相同的时间，通过雾化器喷嘴喷雾锥外的振动通道，连续计量加入得自 a) 的 7kg 催化活性氧化物粉末。在涂布期间，加入的粉末被完全吸附至载体的表面上，并且没有观察到细碎氧化物活性材料的聚集体。在粉末和水溶液添加完之后，在 2rpm 的速度下，将 110°C 的热空气吹入涂料盘中，历时 20 分钟。然后，在空气中，于 250°C 的固定床(厢式干燥器)中，再进行 2 小时的干燥。结果得到了：以总材料计，其氧化物活性材料部分为 20% 重量的环形涂布载体。不仅在一种载体的表面上，而且在不同载体的表面上，涂层厚度均为  $230\pm25$  微米。最终涂布的催化剂环的床形成了新颖的固定床催化剂 2。

### c) 球形对比固定床涂布催化剂 1 的制备

#### 1. 原料 1 的制备

在 25°C，将 209.3kg 钨酸(72.94% 重量的 W)每次少许地搅拌入包含硝酸的硝酸铋水溶液中(11.2% 重量的 Bi，3-5% 重量的游离硝酸；密度：1.22-1.27g/ml)。然后再次在 25°C 将得到的含水混合物搅拌 2 小时，然后进行喷雾干燥。

借助气体入口温度为  $300\pm10$ °C 和气体出口温度为  $100\pm10$ °C 的顺

01.09.07

b)

36  
47

流法，在转盘喷雾塔中进行喷雾干燥。然后在 780–810°C 对得到的喷雾干燥粉末进行煅烧（在空气流经的旋转管式炉中（内部体积为 1.54m<sup>3</sup>, 200m<sup>3</sup> (S. T. P.) 空气/小时）。有关煅烧温度的精确设置，重要的是，应使其适合于煅烧产物希望的相组成。相 WO<sub>3</sub>（单斜晶）和 Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 是希望的；存在 γ-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>（钨铋矿）是不希望的。因此，如果在煅烧之后，根据粉末 x-射线衍射图案在反射角 2θ=28.4° 时的反射（CuKα 辐射）仍然可检测到化合物 γ-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 的话，必须重复制备并在所述温度范围内增加煅烧温度，直至所述反射消失为止。对如此得到的预形成的煅烧混合氧化物进行研磨，使得最终颗粒的 X<sub>50</sub> 值为 5 微米（参见《Ullmann 化工百科全书》，第 6 版（1998），Electronic Release, Section 3.1.4 或 DIN66141）。然后，将该研磨的材料与 1% 重量（以研磨材料计）细碎的二氧化硅（堆积密度为 150g/l；二氧化硅颗粒的 X<sub>50</sub> 值为 10 微米，且 BET 表面积为 100m<sup>2</sup>/g）混合。

## 2. 原料 2 的制备

借助在搅拌的同时，于 60°C 将 213kg 七钼酸铵溶解于 600 升水中，并将 20°C 的 0.97kg 氢氧化钾水溶液（46.8% 重量的 KOH）添加至保持在 60°C 并搅拌的所得到的溶液中，而制备溶液 A。

借助在 60°C 将 116.25kg 硝酸铁水溶液（14.2% 重量的 Fe）加入 262.9kg 硝酸钴水溶液（12.4% 重量的 Co）中而制备溶液 B。然后在保持 60°C 的同时，用 30 分钟的时间，连续地将溶液 B 泵送入一开始制取的溶液 A 中。然后在 60°C 搅拌 15 分钟。接着，将 19.16kg 硅胶（46.80% 重量的 SiO<sub>2</sub>，密度：1.36–1.42g/ml, pH：8.5–9.5，碱金属最大含量为 0.5% 重量）添加至得到的含水混合物中并在 60°C 另外搅拌 15 分钟。

然后，借助逆流法在转盘式喷雾塔中进行喷雾干燥（气体入口温度：400±10°C，气体出口温度：140±5°C）。所得喷雾干燥粉末的烧失量为约 30% 重量（600°C 3 小时）。

## 3. 多金属氧化物活性材料的制备

以具有下列化学计算量的多金属氧化物活性材料所需的量，将原料 1 均匀地与原料 2 混合：

01-09-07 1) 37  
47



另外，以上述总材料计，还均匀地混入 1.5%重量细碎的石墨(筛析：最少 50%重量小于 24 微米，最多 10%重量大于 24 微米和小于 48 微米，最多 5%重量大于 48 微米，BET 表面积：6-13m<sup>2</sup>/g). 将得到的干混物压缩成中空圆柱体，其长度为 3 毫米，外径为 5 毫米，壁厚为 1.5 毫米；然后按照如下进行热处理。

在空气流经的马弗炉(内积 60 升，1 升/每克活性材料前体空气的小时)中，开始从室温(25°C)至 190°C，以 180°C/小时的加热速率进行加热。在该温度(190°C)下保持 1 小时，然后以 60°C/小时的加热速率加热至 210°C。在以 60°C/小时的加热速率加热至 230°C 之前，再次在 210°C 保持 1 小时。在再次以 60°C/小时的加热速率加热至 265°C 之前，同样地在 230°C 保温 1 小时。然后，同样地在 265°C 保温 1 小时。接着，首先冷却至室温，并因此基本完成了分解相。然后，以 180°C/小时的加热速率加热至 465°C，并将该煅烧温度保持 4 小时。

对煅烧的催化活性材料进行研磨，得到细碎的粉末，其 50% 的颗粒通过 1-10 微米筛孔尺寸的筛，并且大于 50 微米的最大尺寸的颗粒部分少于 1%。

#### 4. 涂布催化剂的制备

将 30kg 球形载体(直径 4-5 毫米，根据 EP-B714700 的表面粗糙度 R<sub>s</sub> 为 45 微米，以载体体积计的总孔体积≤1%体积，制造商：Caramtec DE)加入 200 升内积的涂覆盘(倾角 90°；Hicoater(得自 Lödige, DE))中。然后以 16rpm 使涂覆盘旋转，用 25 分钟的时间，通过喷嘴，将 2500 克由 75%重量水和 25%重量甘油组成的水溶液喷至载体上。与此同时，用相同的时间，通过雾化器喷嘴喷雾锥外的振动通道，连续计量加入得自 a) 的 13kg 催化活性氧化物粉末。在涂布期间，加入的粉末被完全吸附至载体的表面上，并且没有观察到细碎氧化物活性材料的聚集体。在粉末和水溶液添加完之后，在 2rpm 的速度下，将 110°C 的热空气吹入

01-09-07

33  
47

涂覆盘中，历时 20 分钟。然后，在空气中，于 250°C 的固定床(厢式干燥器)中，再进行 2 小时的干燥。结果得到了：以总材料计，其氧化物活性材料比例为 30%重量的球形涂布载体。不仅在一种载体的表面上，而且在不同载体的表面上，涂层厚度均为  $280 \pm 25$  微米。所得涂布的催化剂珠的床形成了对比的球形固定床催化剂 1。

#### d) 球形对比固定床涂布催化剂 2 的制备

##### 1. 催化活性氧化物材料 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$ 的制备

将 190 克乙酸铜(II)一水合物溶解于 2700 克水中得到溶液 I。在 95°C 下，将 860 克七钼酸铵四水合物、143 克偏钒酸铵和 126 克仲钨酸铵七水合物依次溶解于 5500 克水中，从而得到溶液 II。然后，立即将所有溶液 I 搅拌入溶液 II 中，然后，以足以再次形成溶液的量，添加 25%重量的氨水溶液。以 110°C 的出口温度进行喷雾干燥。利用 ZS1-80 型捏合机(得自 Werner & Pfleiderer)，使得到的喷雾干燥粉末与每 kg 粉末 0.25kg 30%重量的乙酸水溶液进行捏合，然后在干燥炉中，在 110°C 干燥 10 小时。

将 700 克如此得到的催化剂前体在旋转管式炉(长 50 厘米，内径 12 厘米)中，在空气/氮混合物[(200 升 N<sub>2</sub>/15 升空气)/小时]中进行煅烧。在煅烧期间，用 1 小时的时间，首先将捏合材料连续地从室温(约 25°C)加热至 325°C。然后在该温度保温 4 小时。然后用 15 分钟的时间将温度加热至 400°C。在该温度保温 1 小时，然后冷却至室温。

对煅烧的催化活性材料进行研磨，得到细碎的粉末，其 50%的颗粒通过 1-10 微米筛孔尺寸的筛，并且大于 50 微米的最大尺寸的颗粒部分少于 1%。

##### 2. 涂布催化剂的制备

将 30kg 球形载体(直径 4-5 毫米，块滑石，根据 EP-B714700 的表面粗糙度 R<sub>s</sub> 为 45 微米，以载体体积计的总孔体积≤1%体积，制造商：Caramtec DE)加入 200 升内积的涂覆盘(倾角 90°；Hicoater(得自 Lödige, DE))中。然后以 16rpm 使涂覆盘旋转，用 25 分钟的时间，通过喷嘴，将 1600 克水溶液喷至载体上。与此同时，用相同的时间，通

011-008-07 1) 39  
47

过雾化器喷嘴喷雾锥外的振动通道，连续计量加入得自 a) 的 5.3kg 催化活性氧化物粉末。在涂布期间，加入的粉末被完全吸附至载体的表面上，并且没有观察到细碎氧化物活性材料的聚集体。在粉末和水溶液添加完之后，在 2rpm 的速度下，将 110°C 的热空气吹入涂料盘中，历时 20 分钟。结果得到了：以总材料计，其氧化物活性材料比例为 15%重量的球形涂布催化剂。不仅在一种载体的表面上，而且在不同载体的表面上，涂层厚度均为  $210 \pm 5$  微米。所得涂布的催化剂珠的床形成了对比的固定床涂布催化剂 2。

#### e) 对比固定床圆筒 (cylindrical) 无载体的催化剂 1 的制备

##### 1. 原料 1 的制备

在 25°C，将 209.3kg 钨酸 (72.94%重量的 W) 搅拌入包含硝酸的硝酸铋水溶液 (11.2%重量的 Bi, 3-5%重量的游离硝酸；密度：1.22-1.27g/ml) 中。然后再次在 25°C 将得到的含水混合物搅拌 2 小时，然后进行喷雾干燥。

借助气体入口温度为  $300 \pm 10$ °C 和气体出口温度为  $100 \pm 10$ °C 的顺流法，在转盘喷雾塔中进行喷雾干燥。然后在 780-810°C 对得到的喷雾干燥粉末进行煅烧 (在空气流经的旋转管式炉中 (内部体积为  $1.54\text{m}^3$ ,  $200\text{m}^3$  (S. T. P.) 空气/小时))。有关煅烧温度的精确设置，重要的是，应使其适合于煅烧产物希望的相组成。相  $\text{WO}_3$  (单斜晶) 和  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  是希望的；存在  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  (钨铋矿) 是不希望的。因此，如果在煅烧之后，根据粉末  $\text{x}$ -射线衍射图案在反射角  $2\theta=28.4^\circ$  时的反射 ( $\text{CuK}\alpha$  辐射) 仍然可检测到化合物  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  的话，必须重复制备并在所述温度范围内增加煅烧温度，直至所述反射消失为止。对如此得到的预形成的煅烧混合氧化物进行研磨，以致使，最终颗粒的  $X_{50}$  值为 5 微米 (参见《Ullmann 化工百科全书》，第 6 版 (1998)，Electronic Release, Section 3.1.4 或 DIN66141)。然后，将该研磨的材料与 1%重量 (以研磨材料计) 细碎的二氧化硅 (堆积密度为 150g/l；二氧化硅颗粒的  $X_{50}$  值为 10 微米，且 BET 表面积为  $100\text{m}^2/\text{g}$ ) 混合。

##### 2. 原料 2 的制备

01-09-07

b) 40  
47

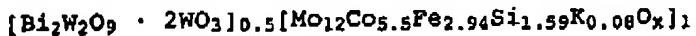
借助在搅拌的同时,于60°C将213kg七钼酸铵溶解于600升水中,并将20°C的0.97kg氢氧化钾水溶液(46.8%重量的KOH)添加至保持在60°C并搅拌的所得到的溶液中,而制备溶液A.

借助在60°C将116.25kg硝酸铁水溶液(14.2%重量的Fe)加入262.9kg硝酸钴水溶液(12.4%重量的Co)中而制备溶液B. 然后在保持60°C的同时,用30分钟的时间,连续地将溶液B泵送入一开始制取的溶液A中. 然后在60°C搅拌15分钟. 接着,将19.16kg硅胶(46.80%重量SiO<sub>2</sub>,密度:1.36-1.42g/ml,pH:8.5-9.5,碱金属最大含量为0.5%重量)添加至得到的含水混合物中并在60°C另外搅拌15分钟.

然后,借助顺流法在转盘式喷雾塔中进行喷雾干燥(气体入口温度:400±10°C,气体出口温度:140±5°C). 所得喷雾干燥粉末的烧失量约30%重量(600°C 3小时).

### 3. 多金属氧化物活性材料的制备

以具有下列化学计算量的多金属氧化物活性材料所需的量, 将原料1均匀地与原料2混合:



以上述总材料计,另外,还均匀地混入1.5%重量细碎的石墨(筛析:最少50%重量小于24微米,最多10%重量大于24微米和小于48微米,最多5%重量大于48微米,BET表面积:6-13m<sup>2</sup>/g). 将得到的干混物压缩成固体圆筒(solid cylinders),其长度为3毫米,外径为5毫米;然后按照如下进行热处理.

在空气流经的马弗炉(内体积60升,1升/小时空气每克活性材料前体)中,开始从室温(25°C)至180°C,以150°C/小时的加热速率进行加热. 在该温度(180°C)下保持1.5小时,然后以60°C/小时的加热速率加热至200°C. 在以60°C/小时的加热速率加热至220°C之前,再次在200°C保持1.5小时. 在再次以60°C/小时的加热速率加热至250°C之前,同样地在220°C保温1.5小时. 然后,同样地在250°C保温1.5

01-09-07

41  
47

小时。接着，首先冷却至室温，并因此基本完成了分解相。然后，以180°C/小时的加热速率加热至465°C，并在该煅烧温度保持4小时。所得无载体的催化剂的床形成了固体圆筒形式的对比固定床催化剂1。

f) 固体圆筒形式的对比固定床催化剂2的制备

1. 催化活性氧化物  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$  的制备

将190克乙酸铜(II)一水合物溶解于2700克水中得到溶液I。在95°C下，将860克七钼酸铵四水合物、143克偏钒酸铵和126克仲钨酸铵七水合物依次溶解于5500克水中，从而得到溶液II。然后，立即将所有溶液I搅拌入溶液II中，然后，以足以再次形成溶液的量，添加25%重量的氨水溶液。以110°C的出口温度进行喷雾干燥。利用ZS1-80型捏合机(得自 Werner & Pfleiderer)，使得到的喷雾干燥粉末与每kg粉末0.25kg30%重量的乙酸水溶液进行捏合，然后在干燥炉中，在110°C干燥10小时。

将700克如此得到的催化剂前体在旋转管式炉(长50厘米，内径12厘米)中，在空气/氮混合物[(200升N<sub>2</sub>/15升空气)/小时]中进行煅烧。在煅烧期间，用1小时的时间，首先将捏合材料连续地从室温(约25°C)加热至325°C。然后在该温度保温4小时。然后用15分钟的时间将温度加热至400°C。在该温度保温1小时，然后冷却至室温。

对煅烧的催化活性材料进行研磨，得到细碎的粉末，其50%的颗粒通过1-10微米筛孔尺寸的筛，并且大于50微米的最大尺寸的颗粒比例少于1%。

在混合3%重量(以活性材料计)石墨之后，将如此得到的催化活性材料压缩，以便得到固体圆筒，其长度为3毫米，外径为5毫米。

所得无载体的催化剂的床形成了固体圆筒形式的对比固定床催化剂2。

g) 丙烯至丙烯酸的气相催化氧化

1. 第一反应阶段

在催化剂载体层(44厘米长)上，由底部至顶部对第一反应管(V2A

01-09-07

b) 42  
47

不锈钢；30毫米外径；2毫米壁厚；26毫米内径，长度：439厘米，带有定于该反应管中心，用于接收能够用来测量反应管温度的热电偶的热管(4毫米外径))进行装载，首先在30厘米长度上装载表面粗糙的滑石(直径4-5毫米；用于加热反应气体原料混合物1的惰性材料)，然后在300厘米长度上装载a)中(或c)或e)中)制备的固定床催化剂，并在装载完成之前，作为后续床，在30厘米长度上装载上述滑石珠。余下的35厘米催化剂管空着。

借助在管周围铸成圆柱形式的12个铝块，使装载固体的第一反应管的那部分恒温，其中各个铝块的长度为30厘米并由电加热带进行加热(借助氮气鼓泡通过的盐浴对相应反应管加热的对比试验表明：借助铝块的恒温能够模拟盐浴恒温)。将流动方向上一开始的六个铝块限定为反应区A，并将剩余的铝块限定为反应区B。借助超大气压下的蒸汽，将没有固体的反应管的末端保持在220℃。

## 2. 第二反应阶段

在催化剂载体层(44厘米长)上，由底部至顶部对第二反应管(V2A不锈钢；30毫米外径；2毫米壁厚；26毫米内径，长度：439厘米，带有定于该反应管中心，用于接收能够用来测量反应管温度的热电偶的热管(4毫米外径))进行装载，首先在30厘米长度上装载表面粗糙的滑石(直径4-5毫米；用于加热反应气体原料混合物2的惰性材料)，然后在300厘米长度上装载b)中(或d)或f)中)制备的固定床催化剂，并在装载完成之前，作为预备床，在30厘米长度上装载上述滑石珠。余下的35厘米催化剂管空着。

借助在管周围铸成圆柱形式的12个铝块，使装载固体的第二反应管的那部分恒温，其中各个铝块的长度为30厘米并由电加热带进行加热(借助氮气鼓泡通过的盐浴对相应反应管加热的对比试验表明：借助铝块的恒温能够模拟盐浴恒温)。将流动方向上一开始的六个铝块限定为反应区A，并用剩余的六个铝块限定为反应区B。借助超大气压下的蒸汽，将没有固体的反应管的末端保持在220℃。

## 3. 气相氧化

01-09-07 b) 43  
47

用含下列组分的反应气体原料混合物，连续地供给上述的第一反应管，并改变第一反应管的装载和恒温：

6-6.5%体积的丙烯，  
3-3.5%体积的水，  
0.3-0.5%体积的CO，  
0.8-1.2%体积的CO<sub>2</sub>，  
0.025-0.04%体积的丙烯醛和  
10.4-10.7%体积的O<sub>2</sub>，  
至100%的余量包含分子氮。

在第一反应管出口处，取少量第一反应阶段的产物气体混合物试样，用于气相色谱分析。另外，将该产物气体混合物直接输送至通过喷嘴引入25°C的空气(反应阶段2)的随后的丙烯醛氧化阶段(氧化至丙烯酸)。同样地，取少量丙烯醛氧化阶段的产物气体混合物试样，用于气相色谱分析。另外，用本身已知的方法从第二反应阶段的产物气体混合物中分离丙烯酸，并将剩余气体部分回用于装载丙烯氧化阶段(即回用气体)，这将解释上述进料气丙烯醛的含量和在进料组分中的少许变化。

作为所选丙烯装载量的函数，在第一反应管进口处的压力在3.0-0.9巴之间变化。在反应区A、C的端部也有分析点。作为所选丙烯醛装载量的函数，在第二反应管进口处的压力在2-0.5巴之间变化。

作为所选装载量和所选铝恒温和补充空气(第一反应阶段之后)的函数，对于不同催化剂床所取得的结果列于下表中(根据本发明，上面的实施例也能够以相应的方式在单区管式反应器中进行(也就是说，例如在相同的装载量下进行)；那么有利的是，第一阶段的温度应为320-360°C，第二阶段为245-275°C；在本申请中，另外还值得建议的是，在第一反应阶段中，用仅270厘米长度下面的床替代300厘米的固定床催化剂1的床；在流动方向上，首先在100厘米的长度上装载65%体积固定床催化剂1和35%体积滑石环(外径×内径×长度=5毫米

01-09-07

b) 44  
47

×3毫米×2毫米)的混合物,然后,在170厘米的长度上装载90%体积固定床催化剂1和10%体积上述滑石环的混合物;在本申请中另外也还值得建议的是,在第二反应段中,用相应长度的下面床替代300厘米的固定床催化剂2的床:在流动方向上,首先在100厘米的长度上,装载70%体积固定床催化剂2和30%体积滑石环(外径×内径×长度=7毫米×3毫米×4毫米)的混合物,然后装载200厘米纯的固定床催化剂2。

$T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$ 和 $T_D$ 是反应区A、B、C和D中的铝块温度。

$C_{PA}$ 是反应区A末端丙烯的转化率。

$C_{PB}$ 是反应区B末端丙烯的转化率。

$S_{DP}$ 是:在第一反应阶段之后并以转化的丙烯计,形成丙烯醛和形成丙烯酸副产物总的选择性。

$C_{AC}$ 是反应区C末端丙烯醛的转化率。

$C_{AD}$ 是反应区D末端丙烯醛的转化率。

$C_{PD}$ 是反应区D末端丙烯的转化率。

$S_{AA}$ 是:在第二反应阶段之后并以转化的丙烯计,形成丙烯酸的选择性。

$STY_{AA}$ 是在第二反应管出口处丙烯酸的时空产率。

R是反应气体原料混合物2中分子氧与丙烯醛的摩尔比。

M是第一反应阶段后通过喷嘴加入的空气量。

表1  
催化剂床：新颖固定床催化剂 I/新颖固定床催化剂 2

[S.T.P.] 丙烯 [L·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	C <sub>PA</sub> (%)	C <sub>PA</sub> (%)	S <sub>DP</sub> (%)	M <sub>1</sub> [S.T.P.] / h	R
160	319	329	69.3	94.5	94.4	420	1.39
175	325	336	74.8	94.55	95.5	520	1.49
200	333	344	72.7	94.4	95.5	640	1.54

[S.T.P.] 丙烯 [L·h]	T <sub>C</sub> [°C]	T <sub>D</sub> [°C]	C <sub>AC</sub> (%)	C <sub>AD</sub> (%)	C <sub>BD</sub> (%)	S <sub>AA</sub> (%)	STY <sub>AA</sub> (g/1·h)
139	255	276	50.9	99.2	94.4	95.2	228
152	261	277	77.3	99.2	94.5	95.8	255
173	261	281	72.6	99.3	94.4	95.7	291

01400-07 b) 45  
47

表 2  
催化剂床：对比固定床涂布催化剂 I/对比固定床涂布催化剂 2

丙烯腈載量 [(S.T.P.) 丙烯 / h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	C <sub>PA</sub> (%)	C <sub>PB</sub> (%)	S <sub>DP</sub> (%)	H <sub>(1)</sub> (S.T.P.) /h	R
160	342	366	65.2	93.4	93.1	410	1.47
175	350	380	73.1	93.0	92.9	515	1.52
200	360	385	69.7	92.8	92.5	645	1.59

丙烯腈載量 [(S.T.P.) 丙烯 / h]	T <sub>C</sub> [°C]	T <sub>D</sub> [°C]	C <sub>AC</sub> (%)	C <sub>AD</sub> (%)	C <sub>PD</sub> (%)	S <sub>AA</sub> (%)	STY <sub>AA</sub> (g/1·h)
130	255	268	59.1	99.1	93.4	94.3	206
141	263	279	67.2	98.9	93.0	94.0	220
159.6	265	285	69.1	98.7	92.8	93.8	248

b) 46  
47

表 3 催化剂床：对比固定床无载体的聚丙烯催化剂 I/对比固定床无载体的聚丙烯催化剂 2

[I(S.T.P.) 丙烯]/·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	C <sub>PA</sub> (%)	C <sub>PB</sub> (%)	S <sub>DP</sub> (%)	M (1 S.T.P.) /h)	R
160	304	310	63.4	94.3	89.2	470	1.47
175	308	315	69.3	94.3	90.1	550	1.56
200	310	320	68.2	94.4	89.8	700	1.64

[I(S.T.P.) 丙烯]/·h]	T <sub>C</sub> [°C]	T <sub>D</sub> [°C]	C <sub>AC</sub> (%)	C <sub>AD</sub> (%)	C <sub>PD</sub> (%)	S <sub>PA</sub> (%)	STY <sub>AA</sub> (g/1·h)
131	250	259	72.3	99.3	94.3	93.1	205
142	254	263	67.3	99.3	94.3	93.3	223
160	258	267	69.2	99.3	94.4	92.8	250

b) 47  
47